



TITLE:

1,2,3,4,5,6-  
Hexachlorocyclohexaneの $\gamma$ -異性体  
(Gammexane)の定量に就て(II): ポ  
ーラログラフ法に依る農薬の研究  
第2報

AUTHOR(S):

中島, 稔; 鈴木, 信; 勝村, 安行; 大久保, 達雄

---

CITATION:

中島, 稔 ...[et al]. 1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexaneの $\gamma$ -異性体(Gammexane)の定量に就  
て(II): ポーラログラフ法に依る農薬の研究 第2報. 防虫科学 1949, 11: 3-11

ISSUE DATE:

1949-03-31

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/156551>

RIGHT:

## 原 著

Minoru NAKAZIMA, Makoto SUZUKI, Yasuyuki KATUMURA & Tatsuo OKUBO 1948:  
The Quantitative Analysis of  $\gamma$ -Isomer of 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlorocyclohexane by the  
Polarographic Method. (II)  
(Studies on Insecticides and Fungicides by the Polarographic Method. II), *Botyū-Kagaku*  
11: 3-11 (with English résumé, p 10)

### 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlorocyclohexane の $\gamma$ -異性体 (Gammexane) の定量に就て (II)

(ポーログラフ法に依る農薬の研究 第2報)

中島 稔・鈴木 信・勝村 安行・大久保達雄

(京都大學農学部農薬化学研究室及び林産化学研究室)

昭和23年12月28日受付

前報<sup>(1)</sup>に於て 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlorocyclohexane の各種異性体中  $\gamma$ -異性体のみが滴下水銀陰極で還元され、他の  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  及び  $\epsilon$  異性体は全く還元されず従つて BHC 中の Gammexane はポーログラフ法に依つて極めて簡単に且正確に定量出来る事を報告した。然し工業製品である BHC には之等の Hexachlorocyclohexane 以外に Mono-, Di-, Tri- chlorobenzene 更に Hepta 並に Octa- chlorocyclohexane 等の鹽素化合物が混在するので之等の物質が Gammexane の還元波に及ぼす影響を検討せねばならない。本報に於てはそれ自身還元波を有し Gammexane の定量に影響を與える Heptachlorocyclohexane の補正に就て報告する。

最近 G. DRAGT<sup>(2)</sup>氏は同じくポーログラフ法に依る Gammexane の定量を發表したが、その報告の中で Heptachlorocyclohexane の異性体中融点  $85\sim 86^\circ$  の異性体が Gammexane の還元波に影響を與える事を指摘した。

私達も Monochlorobenzene をアルカリの存在下で鹽素化して得た Heptachlorocyclohexane から  $\alpha$ ,  $\beta$  異性体及び Dragt 氏の報告したと同じ融点  $85\sim 86^\circ$  を示す異性体を分離した。この異性体は現在迄分離せられた Heptachlorocyclohexane の異性体中最も融点が低く且還元波を表す事等から考へて  $\gamma$ -異性体に相當するものと思われるのでこの融点  $85\sim 86^\circ$  の異性体を Heptachlorocyclohexane の  $\gamma$ -異性体 (略して  $\gamma$ -Hepta.) と稱

することにする。

Heptachlorocyclohexane の  $\alpha$ ,  $\beta$  及び  $\gamma$ -異性体を前報で報告した Gammexane の場合と同じ組成の電解液でポーログラムを撮ると、 $\alpha$  と  $\beta$  異性体は何れも還元されず  $\gamma$ -異性体のみ第1圖に示す如き還元波を表した。又  $\gamma$ -Hepta. の濃度と波高の關係は第2圖 I に示す如く Gammexane の場合と同様に原点を通る直線となつた。

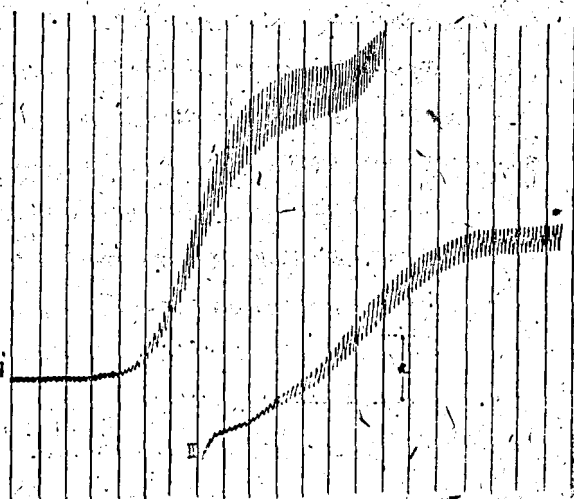


Fig. 1. Gammexane と  $\gamma$ -Hepta. の Polarogram.  
I Gammexane II  $\gamma$ -Hepta.

今  $\gamma$ -Hepta. と Gammexane の還元波を比較してみると (第1圖)  $\gamma$ -Hepta. の還元波が飽和電流に達する電圧 ( $-0.9\text{V}$ \*附近) より早くに即ち

\* 陽極補正は行わない。

-0.7v 附近から Gammexane の還元が初まるため Gammexane と  $\gamma$ -Hepta. の各還元波は二つに分れず重なり合ったものになる。従つて BHC 中に Heptachlorocyclohexane が混在する場合は  $\gamma$ -Hepta. の波高をそのポーログラムから直接に求めて之を補正する事は出来ないため、 $\gamma$ -Hepta. の含有量に依り次の二方法に分けてこの

める事が出来る。

次に  $\gamma$ -Hepta. が Gammexane と混在した場合も -0.3 $\rightarrow$ -0.6v 波高は Gammexane に全く影響されず唯  $\gamma$ -Hepta. の量にのみ比例することが證明出来た。(第 2 表参照)

かくして補正法〔A〕は前報で報告した通りに BHC のポーログラムを撮り -0.3v 附近の検

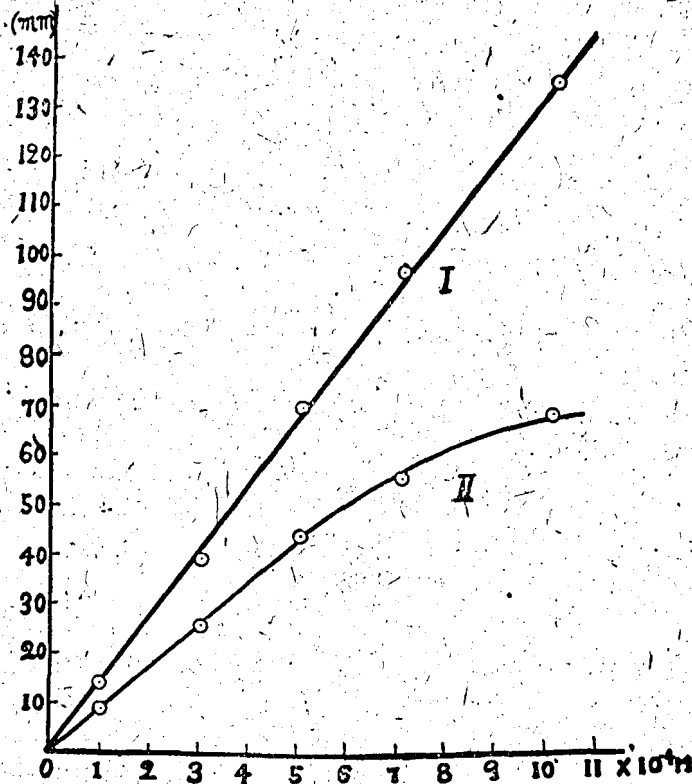


Fig. 2 [I]  $\gamma$ -Hepta. の測定曲線

[II] -0.3 $\rightarrow$ -0.6v 波高曲線

補正を行つた。

#### 補正法〔A〕

$\gamma$ -Hepta. の還元波の特徴は -0.2v 附近から検流計の振れが大きくなると同時に還元が始まりその基線が傾斜する。而して漸次還元電流は増大して終に -0.9v 附近で飽和電流に達する。(第 1 圖) この基線の傾斜を -0.3v と -0.6v の波高(h)で表すと、この -0.3 $\rightarrow$ -0.6v 波高(h)と  $\gamma$ -Hepta. の濃度との関係は第 2 圖 II に示す如く  $\gamma$ -Hepta. の濃度が余り大でない範囲内では原点を通る直線となる。即  $\gamma$ -Hepta. の基線傾斜はその濃度に比例する。故に -0.3 $\rightarrow$ -0.6v 波高(h)から  $\gamma$ -Hepta. の波高を第 2 圖の測定曲線から求

流計の振れに注意し -0.3 $\rightarrow$ -0.6v 波高を測定し第 2 圖の  $\gamma$ -Hepta. 測定曲線から BHC 中に含有されて居る  $\gamma$ -Hepta. の波高を求め之を BHC の波高から差引けば簡単に Gammexane の波高を求める事が出来る。

この〔A〕法に依る  $\gamma$ -Hepta. の補正は第 8 表に示す如く BHC 中の  $\gamma$ -Hepta. の量が 10% 以下である場合は Gammexane の定量誤差は  $\pm 1.5\%$  以内である。工業製品の BHC はその含有する  $\gamma$ -Hepta. は通常 10% 以下であるからその補正は殆んど全てこの補正法〔A〕で行う事が出来る。

#### 補正法〔B〕

BHC製造の際の特殊条件に依り  $\gamma$ -Hepta. が多量に含有される事が稀にあるが、このような試料に対しては〔A〕法では十分に補正出来る Gammexane の分析値は過大に出る。(第8表11~16参照) そこでかかる製品に対する  $\gamma$ -Hepta. の補正にはアルカリ性溶液中では  $\gamma$ -Hepta. が Gammexane に比し遙かに速かに分解する事を利用した。

Sørensen 緩衝液を用い種々な pH\* の電解液中で  $\gamma$ -Hepta. の分解率をしらべると第3圖に示す如くなる。

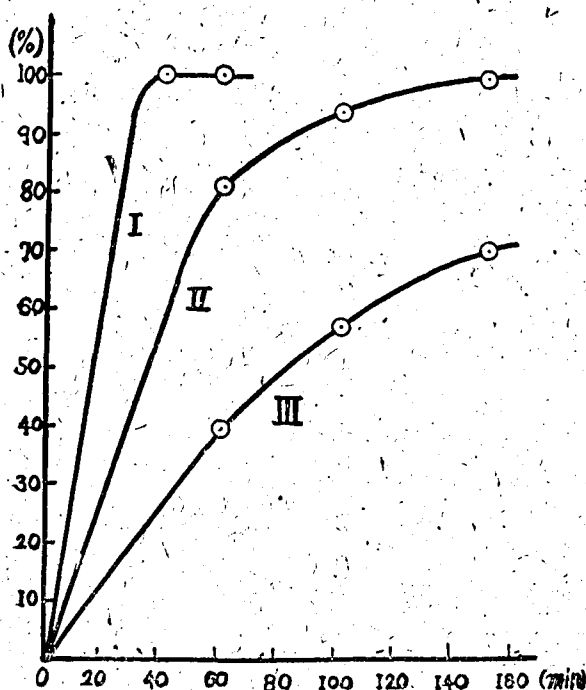


Fig. 3  $\gamma$ -Hepta. の分解曲線  
〔I〕 pH=10.7 〔II〕 pH=10.0  
〔III〕 pH=9.7

$\gamma$ -Hepta. は溶液の pH 値が増大する程速かに分解するが一方 Gammexane 自身もアルカリ性溶液では不安定であるので電解液は出来る丈中性に

\* 最近 N.H. Furman & K.G. Stone<sup>(2)</sup>氏は 40% Dioxane を含有する緩衝液の見掛けの pH 値は元のものより 0 から 2 位アルカリ側へ移行する事を報告した。私達も Kolthoff 緩衝液 (pH=7) 及び Sørensen 緩衝液 (pH=10.0) の 40% Dioxane を含有する液の見掛けの pH 値を測定した所前者は 8.2, 後者は 11.0 であった。本報告中の pH 値は何れも Dioxane を含有せぬものゝ値である。

近い方がよい。又分析操作の点から考えて  $\gamma$ -Hepta. の完全分解に要する時間が 1 時間前後が望ましいので種々実験の結果次の様な分析条件が最適であると考えた。

電解液 :  $\frac{n}{10}$  (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBr in Sørensen buffer  
solution (pH=10.0)+40% Dioxane  
温 度 : 25 ± 1°  
時 間 : 60 分, 80 分

補正法〔A〕が適用出来ない様な高濃度の  $\gamma$ -Hepta. でもこの条件の下では完全に分解する。一方 Gammexane 自身も徐々に分解されるのであるが 30 分附近では逆に波高が増大し、その後徐々に減少する。(第4圖) 従つて Gammexane の測定曲線は pH=7 の場合と異つて来るのでこの条件の下で新に測定曲線を作成した。(第5圖) この場合 Gammexane の波高と濃度の関係は或濃度以上は直線となるが之は原点を通らない。従つて Gammexane の濃度の低い試料をこの〔B〕法で多量の  $\gamma$ -Hepta. を補正するとその誤差は少しく大きくなる。

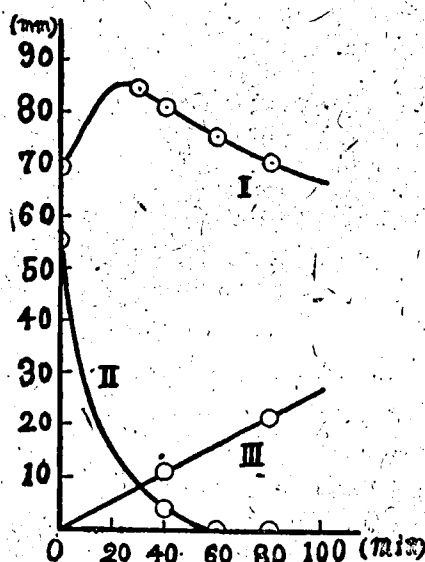


Fig. 4 Gammexane,  $\delta$  異性体及び  $\gamma$ -Hepta. の分解曲線  
I Gammexane  
II  $\gamma$ -Hepta.  
III  $\delta$  異性体

更にこの条件の下で BHC の  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  及び  $\epsilon$  の

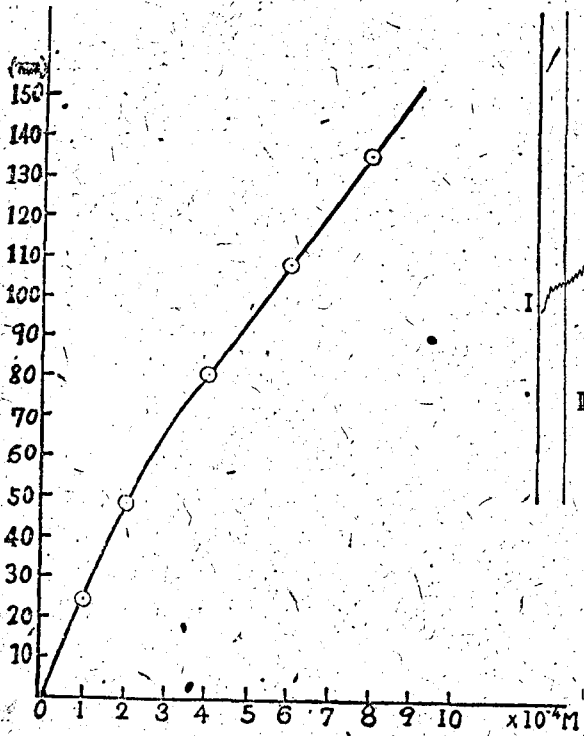


Fig. 5 Gammexane の測定曲線

各異性体のポーログラムを撮つた所、 $\alpha$ ,  $\beta$  及び  $\epsilon$  の各異性体は還元波を示さなかつたが  $\delta$ -異性体のみ第 6 圖に示す如き還元波を表した。而してその波高は時間と共に増大し、極大を経て減少する。(第 7 圖) 故に BHC の  $\gamma$  と  $\delta$  の兩異性体はアルカリ性溶液で分解し各々被還元性を有する中間分解物を経て Trichlorobenzene になるものと思われる。之等の分解反應並びに中間生成物等に就ては報を追つて詳細に發表する積りである。

かくして  $\gamma$ -Hepta. を高濃度に含有する BHC は上記の條件で定量を行えば  $\gamma$ -Hepta. は完全に消去されるが一方  $\delta$ -異性体の分解物が還元波を示して来る。この還元波は  $\gamma$ -Hepta. の還元波とよく似て居るが (第 1 圖, 第 6 圖) 之は  $-0.8v$  附近で飽和電流に達するので Gammexane の還元波と二つに分れる。(第 6 圖) そこで Gammexane の波高を求めるのにその上限は箱教授の切点法で求め、その下限は  $-0.8v$  に於ける還元波高とする。今 Gammexane と高濃度の  $\delta$ -異性体の混合試料のポーログラムを上記の條件でとりこの方法で Gammexane の波高を求めると  $\delta$ -異性体の分

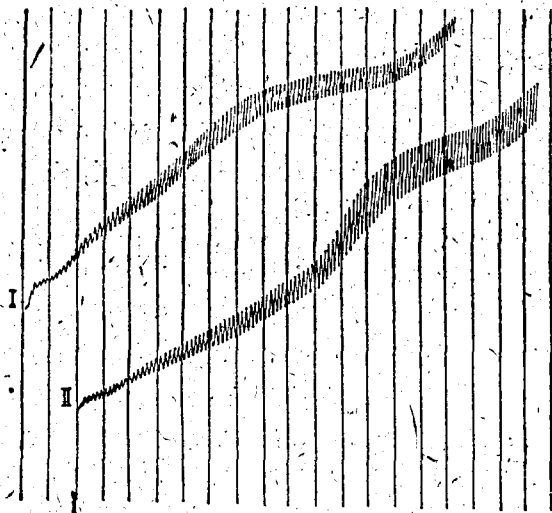


Fig. 6  $\delta$  異性体分解物の Polarogram

〔I〕  $\delta$  異性体のみ  
〔II〕 Gammexane +  $\delta$ -異性体

解物の波高は時間と共に増大するに拘らず Gammexane の波高は一定となりその定量は正確に行う事が出来る。(第 7 表参照)

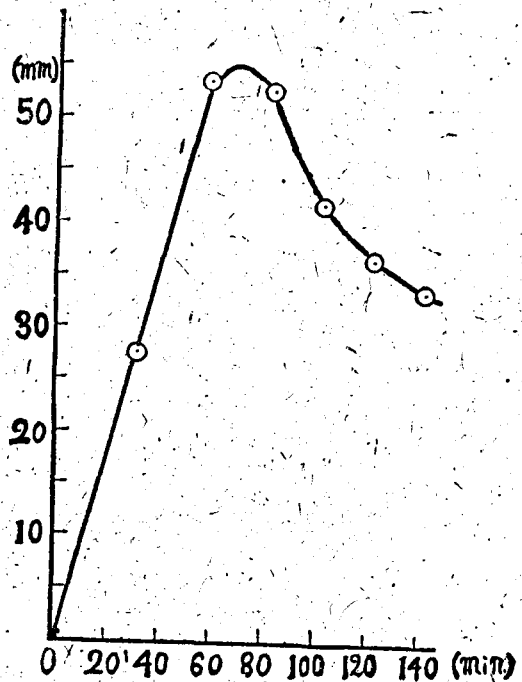


Fig. 7  $\delta$  異性体の分解曲線

この補正法〔B〕に依ると  $\gamma$ -Hepta の補正はその量が可成多くても完全であるが、Gammexane と  $\delta$ -異性体が共に多量共存する場合は少し誤

差が大となる。(第8表, 8~12, 参照)

以上で BHC 中に含有される Heptachlorocyclohexane の補正は  $\gamma$ -Hepta. の量が10%以下である場合は補正法〔A〕で行い之より多量含有される場合は更に補正法〔B〕で行うと  $\gamma$ -Hepta. の含有量の廣範圍に亘つて大体2%以内の誤差で Gammexane の定量を行う事が出来る。

### 實 験

實驗に使用した 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlorocyclohexane の各異性体は夫々充分精製し次の如き融点を示すものを用いた。

異性体	融 点
$\alpha$	155~157°
$\beta$	303°
$\gamma$	112.5°
$\delta$	135~137°
$\epsilon^*$	212~215°

又溶剤として使用した Dioxane 並に電解質の  $(\text{CH}_3)_4\text{NB}_\gamma$  は化研藥品會社製(ポーラログラフ用)を用いた。勿論 Gammexane 以外の各異性体並びに各試薬は何れも還元波を表わさない事を確めた。

#### Heptachlorocyclohexane の $\gamma$ -異性体の單離

Monochlorobenzene 100g を 500cc 容の三口瓶に入れ 1% NaOH 60° を加え日光直射の下で外部を氷水で冷却し鹽素を通じ乍ら激しく攪拌して 1% NaOH 40° を鹽素通入口から滴下する。鹽素の吸収殆んど無くなつた時反應を中止し結晶 (I) (收量 110g) を油分と分離する。油分は少量の  $\text{CHCl}_3$  を加え冷却して結晶 (II) (收量 8.3g) を分離し殘部を水蒸氣蒸溜する。先ず未反應の Monochlorobenzene が溜出し次いで溜出するものは冷却すると結晶するが終り頃の溜出物は結晶しない。この様にして油分の殆んど全部は水蒸氣蒸溜される。結晶は酒精或は木精から一回再結晶すると融点 78~82° の粗結晶が得られる。(收量 9.5g) 之を更に數回酒精から再結晶すると菱型板狀の結晶を得る。(融点 85~86° 收量 6g) 之が求むる  $\gamma$ -

Hepta. である。

結晶〔I〕及び〔II〕からは酒精又は  $\text{CHCl}_3$  で再結晶を繰返して融点 153~154° の  $\alpha$ -異性体及び融点 260° の  $\beta$ -異性体を夫々單離した。猶この  $\alpha$ -異性体は水蒸氣蒸溜又は再結晶に依り何回も精製を繰返したが文献記載<sup>(4)</sup>の融点 146° を示さず常に 153~154° であつた。

#### $\gamma$ -Heptachlorocyclohexane の Cl 定量

試料 (mg)	AgCl (mg)	Cl (%)
26.6	82.4	76.61
23.6	73.4	76.93
$\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}_7$ .....		76.34

#### $\gamma$ -Hepta. の測定曲線

第2圖に示す如き  $\gamma$ -Hepta. の測定曲線を得るために  $\gamma$ -Hepta. の種々な濃度の溶液を作りその波高及び  $-0.3 \leftrightarrow -0.6\text{v}$  波高を測定した。その際の實驗條件及び實驗結果を表示すれば第1表の通りである。

第 1 表

#### $\gamma$ -Hepta. の濃度と波高との關係

電解液:  $\frac{n}{10}(\text{CH}_3)_4\text{NB}_\gamma$  in Kolthoff buffer solution (pH=7.0)+40% Dioxane  
ゼラチン添加(0.25%ゼラチン液2滴)\*  
Imm波高:  $3.3 \times 10^{-8}\text{A}$ .  
 $t: 4.6\text{ sec/drop (at E.M.F. 1.00v)}$   
 $m: 1.3\text{ mg/sec.}$   
 $m^{2/3} \quad t^{1/6}: 1.518$

$\gamma$ -Hepta. Concentration	Wave Height	$-0.3 \leftrightarrow -0.6\text{v}$ Wave Height
$1 \times 10^{-4}\text{mol}$	13.5mm	8.6mm
$3 \times "$	38.5	25.5
$5 \times "$	69.5	43.4
$7 \times "$	97.0	55.2
$10 \times "$	136.0	68.5

〔備考〕  $t$ : 滴下極一滴の滴下時間

$n$ : 一秒間に滴下極毛細管より流出する水銀の重量。

#### 補 正 法〔A〕

20%  $\gamma$ -Hepta. を含有する Heptachlorocyclohexane を Gammexane と種々の割合に混合し之

\* この  $\epsilon$ -異性体は京大化學研究所武居研究室濱田昌之氏が Dow. Chem. Co. から寄贈されたものを用いた。濱田氏並びに Dow. Chem. Co. に厚く感謝の意を表する。

\*  $\gamma$ -Hepta. は極大現象を表し之はゼラチンに依り抑制され難い。猶ゼラチンは余り多量入れると Gammexane の還元波を亂し波高を低くするから注意を要する。

第2表 補正法〔A〕に依る Gammexane の定量  
(波高 1mm :  $2.8 \times 10^{-8}$  A)

Sample No.	Gammexane	Heptachloro-cyclohexane	-0.3 $\leftrightarrow$ -0.6v Wave Hight	Gammexane		Error
				Found	Corrected	
1	10.2 mg	3 mg	3mm	9.9 mg	9.9 mg	-0.3 mg
2	10.2	12	9.2	11.3	10.2	0
3	10.2	21	13.3	13.4	10.8	+0.6
4	10.2	30	17.0	14.0	10.5	+0.3
5	5.2	12	9.2	7.0	5.8	+0.6
6	10.2	12	9.2	11.3	10.2	0
7	15.1	12	9.2	15.7	14.6	-0.5
8	20.4	12	9.2	21.2	20.1	-0.3
9	25.3	12	9.2	26.2	25.3	0

を上記と同一組成の電解液でポーログラムをとり〔A〕法に依る  $\gamma$ -Hepta. の補正を行つて Gammexane を定量した。

#### $\gamma$ -Hepta. の分解

純粋な  $\gamma$ -Hepta. を種々なる pH 値の電解液中で時間と共に減少する波高を測定して  $\gamma$ -Hepta. の分解率を求めた。その際の實驗條件並びに實驗結果を第3表に示す。

第3表  $\gamma$ -Hepta. の分解速度

電解液 :  $\frac{n}{10}(\text{CH}_3)_4\text{NB}_\gamma$  in Sørensen buffer solution + 40% Dioxane

$\gamma$ -Hepta. 濃度 :  $3 \times 10^{-4}$  mol

温 度 :  $15^\circ$

1mm 波 高 :  $3.3 \times 10^{-8}$  A

Time	pH=9.65		pH=10.0		pH=10.65	
	Wave Hight	Decomp-osition	Wave Hight	Decomp-osition	Wave Hight	Decomp-osition
min	mm	%	mm	%	mm	%
0	40	0	40	0	40	0
40	—	—	—	—	0	100
60	24	40	7.2	82	0	100
100	17	57.5	2.4	94	—	—
150	11.6	71	0	100	—	—

#### 補 正 法 〔B〕

Gammexane,  $\delta$ -異性体及び  $\gamma$ -Hepta. は前述の補正法〔B〕の條件の下では何れも分解するのでそれ等の分解速度を求めた。その際の實驗條件並びに實驗結果を第4表に示す。

第 4 表

Gammexane,  $\delta$ -異性体及び  $\gamma$ -Hepta. の分解速度

電 解 液 :  $\frac{n}{10}(\text{CH}_3)_4\text{NB}_\gamma$  in Sørensen buffer solution (pH=10.0) + 40% Dioxane

温 度 :  $25^\circ \pm 1^\circ$

濃 度 :  $4 \times 10^{-4}$  mol

1mm 波高 :  $3.3 \times 10^{-8}$  A.

Time	Gammexane Wave Hight	$\delta$ -Isomer Wave Hight	$\gamma$ -Hepta. Wave Hight
min	mm	mm	mm
0	68	0	55
30	84	—	—
40	80	11	4
60	75	—	0
80	70	22	0

補正法〔B〕に於ける Gammexane の測定曲線

Gammexane は補正法〔B〕の條件下では分解して pH=7 の場合と異つた測定曲線を示すのでその濃度と波高との関係をしらべた。其の際の實驗條件は第4表の場合と同様である。

#### $\delta$ -Hexachlorocyclohexane の分解

$\delta$ -異性体は pH=7 では全く還元波を示さないがアルカリ性溶液中では分解して還元波を表わして来るのでその波高と時間の関係を調べた。その際の實驗條件並びに結果は第6表の如くである。

第5表 Gammexane の濃度と波高の関係

Hexachlorocyclohexane		Wave Height		
$\gamma$ Isomer	$\alpha$ Isomer	60 min	80 min	Mean
$1 \times 10^{-4}$ mol	$10 \times 10^{-4}$ mol	24 mm	24 mm	24 mm
2 × "	"	50	46	48
4 × "	"	82	78	80
6 × "	"	110	106	108
8 × "	"	136	132	134

第6表  $\delta$ -Hexachlorocyclohexane の分解

電解液:  $\frac{n}{10}-(CH_3)_4NBu$  in Sørensen buffer  
solution (pH=10.7) + 40% Dioxane

$\delta$ -異性体濃度:  $8 \times 10^{-4}$  mol

温度:  $25^\circ \pm 1^\circ$

1 mm 波高:  $3.3 \times 10^{-5}$  A.

Time	0 min	30	55	80	100	120	140
Wave Height	0 mm	28	53.5	52.5	42	36.5	34

Gammexane と  $\delta$ -異性体が混在する場合補正法 (B) の条件下では共に少しづつ分解して第6圖に示す如き還元波を表わす。そこで波高の上限は切

点法を用い下限を  $-0.8$  v の波高として時間と波高の関係を求めた。其の際の実験条件は第4表の場合と同様である。

第7表

Gammexane +  $\delta$ -異性体の時間と波高の関係

Gammexane 濃度:  $4 \times 10^{-4}$  mol.

$\delta$ -異性体濃度:  $8 \times 10^{-4}$  mol.

Time	Wave Height		Gammexane Found
	$-0.3$ v $\rightarrow$	$-0.8$ v $\rightarrow$	
min	mm	mm	
40	127	83	$4.2 \times 10^{-4}$ mol
60	132	79	$4.0 \times "$
80	141	79	$4.0 \times "$
100	145	77	$3.8 \times "$

混合試料中の Gammexane の定量

上記の Hexachlorocyclohexane の各種異性体及び  $\gamma$ -Hepta を種々の割合に混合しこの混合試料を補正法 (A) 及び (B) に依り  $\gamma$ -Hepta の補正を行つて Gammexane を定量した。その実験結果を第8表に示す。

第8表 混合試料中の Gammexane の定量

Sample No	Hexachlorocyclohexane Isomers (%)					$\gamma$ -Hepta. (%)	Wave Height			Gammexane (%)		Error (%)	
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$		From Curve	Corrected		[A]	[B]	[A]	[B]
								[C]	[B]				
1	66.5	6.4	12.0	12.2	2.9	0	33 mm	33	—	12.0	—	0	—
2	60.0	4.0	15.1	15.4	3.7	1.8	37.5	33.5	—	15.2	—	+0.1	—
3	60.0	6.3	18.0	6.0	5.8	3.9	57	50	64	18.1	17.2	+0.1	-0.8
4	54.3	2.8	27.2	3.3	2.5	4.9	89	80	—	26.7	—	-0.5	—
5	62.5	2.9	22.7	2.7	2.7	6.5	70	62	79	21.6	22.2	-1.1	-0.5
6	43.4	5.2	17.0	24.8	2.4	7.2	87	76	95	16.8	18.2	-0.2	+1.2
7	43.4	2.8	38.4	5.4	2.6	7.4	125	115	123	38.4	38.9	0	+0.5
8	39.0	4.7	26.0	17.4	4.2	8.2	107	95	118	25.2	29.4	-0.5	+3.4
9	55.3	5.8	16.6	8.4	5.3	8.6	65.5	52	68	17.7	17.2	+1.1	+0.6
10	49.0	3.1	12.2	21.7	3.0	11.0	49	37	54	13.5	12.9	+1.3	+0.7
11	31.8	9.8	13.2	17.7	15.8	11.7	86	64	80	14.7	15.1	+1.5	+1.9
12	29.7	5.2	29.7	19.8	2.4	13.2	113	96	118	28.8	33.6	-0.9	+3.9
13	35.7	2.6	35.8	7.6	2.4	15.9	143	126	123	39.2	36.6	+3.4	+0.8
14	48.8	2.8	10.8	19.2	2.6	15.9	69	45	48	14.7	10.3	+3.9	-0.5
15	51.7	6.1	17.2	5.7	2.8	16.5	93	64	67	22.4	17.2	+5.2	0
16	31.5	10.9	23.7	10.0	2.4	21.5	135	104	93	29.9	23.7	+6.2	0



本實驗に使用した電解瓶の設計圖を第 8 圖に掲げるが、之を用うると簡単に所要の溫度にする事が出来るので甚だ便利である。

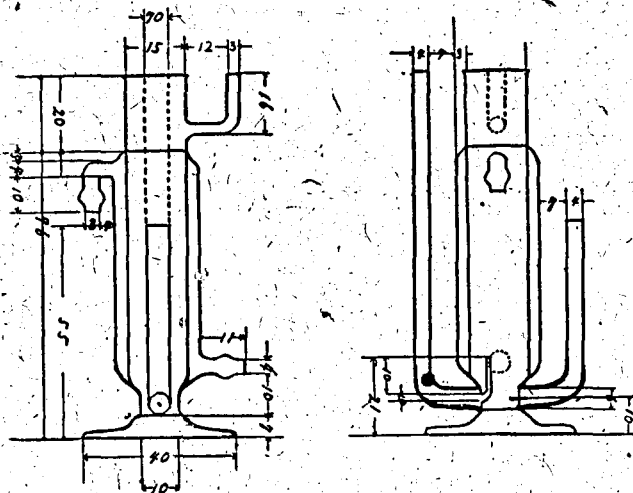


Fig. 8 電 解 瓶

## 總 括

BHC 中に含有されて居る Heptachlorocyclohexane の補正を  $\gamma$ -Hepta. の量に依り二方法に分けて行つたがその誤差は  $\pm 2\%$  以内であつた。

本實驗に於けるポーラログラフ實驗は勝村が行ひ、 $\gamma$ -Hepta. の單離は大久保が行つた。

尙本研究を行うに當つて武居、館兩教授の御指導と御鞭撻を賜つた事を厚く感謝する。又種々御援助を戴いた化學研究所武居研究室、化研藥品工業株式會社及び大阪瓦斯中央研究所に御禮申し上げる。

## 文 献

- (1) 鈴木, 中島: 防虫科學 10, 31 (1948) /
- (2) G. Dragt: Anal. Chem. 20, 737 (1948)
- (3) N.H. Furman & K.G. Stone: J. Am. Chem. Soc. 70 3(55) (1948)
- (4) F. E. Mathews: J. Chem. Soc. 61 103 (1891)

## Résumé

We reported on the previous paper<sup>(1)</sup> that only  $\gamma$ -isomer of 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane was electro-reducible at the dropping mercury cathode and others were not. But in the commercial products of BHC, there were contained mono-, di-, tri-, chlorobenzene, hepta-, and octa-chlorocyclohexane and so, we must study whether these compounds gave influence to the reduction wave of gammexane or not. We reported the correction of heptachlorocyclohexane on this paper.

## Experimental and Discussion

G. Dragt<sup>(2)</sup> reported that one of the heptachlorocyclohexane isomer (m. p. 85-86°) produced additive effect upon the normal gammexane wave. We isolated this pure sample from the crude heptachlorocyclohexane which was obtained by the chlorination of monochlorobenzene. This isomer might be called  $\gamma$ -isomer of heptachlorocyclohexane ( $\gamma$ -hepta.), because this one was electro-reducible and had the lowest melting point among the other isomers.

The wave of  $\gamma$ -hepta., contained in BHC did not separate from that of gammexane. We made the correction of  $\gamma$ -hepta. by the following two methods which were classified conveniently on the basis of  $\gamma$ -hepta. content in BHC.

- (I). Correction (A) was used in the case of low  $\gamma$ -hepta. sample, that is,  $<10\%$   
(II) Correction (B) was used in the case of high  $\gamma$ -hepta. sample, that is,  $>10\%$

The presence of  $\gamma$ -hepta. showed itself by the oscillation of galvanometer at  $-0,2$ v. and a

marked change in the base line. (See Fig. 1) If this declination of the base line was measured by the difference of wave height (h) between  $-0,3v$  and  $-0,6v$ , the relation between  $\gamma$ -hepta. concentration and  $-0,3v \rightarrow -0,6v$  wave height, was shown, on the range of low concentration, by the straight line which passed zero point. Thus, the wave height of  $\gamma$ -hepta. in BHC was obtained by  $-0,3v \rightarrow -0,6v$  wave height (h) from the calibration curve. (See Fig. 2)

If the content of  $\gamma$ -hepta. in BHC was higher than 10%, we could not make the satisfactory correction of  $\gamma$ -hepta. by A method. (See Table 8, 11-16) For the correction of such high  $\gamma$ -hepta. content sample, alkali decomposition of  $\gamma$ -hepta. was used on the basis that the decomposition velocity of  $\gamma$ -hepta. in alkali medium, was much greater than gammexane. (See Fig 3,4 and Table 3, 4)

The best condition of alkali decomposition for gammexane analysis was determined as follows,

Electrolyte solution : $\frac{n}{10}(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ in Sørensen buffer solution (pH=10,0)+40% Dioxane.	
Temperature	: $25^\circ \pm 1^\circ$
Time	: 60 min. 80 min.

In this condition,  $\gamma$ -hepta. was perfectly destroyed, even if its content was such high as correction (A) could not be used, but at the same time,  $\gamma$ -and  $\delta$ -isomer of BHC was slightly decomposed. It was very interesting that the wave height of gammexane increased gradually on the first stage of decomposition and then decreased, especially that  $\delta$ -isomer which did not show the reduction wave at pH=7,0, changed to the electro-reducible decomposition product. (See Fig. 6, 7)

Fortunately the wave of  $\delta$ -decomposition product separated from that of gammexane at  $-0,8v$  and if we measured the upper limit of wave height by Tachi's method and lower limit by  $-0,8v$  wave height, we could easily obtain the wave height of gammexane. (See Table 7)

The results of gammexane analysis for synthetic samples were shown in Table 8. The accuracy and precision of the results were  $\pm 2\%$ .